

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-45182

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

(51)IntCl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 4/12	3 5 8			
C 0 4 B 35/46		D		
H 0 1 B 3/12	3 0 9	9059-5C		
// H 0 1 G 4/30	3 0 1	F 8019-5E		
		E 8019-5E		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-86679
 (22)出願日 平成5年(1993)3月22日
 (31)優先権主張番号 特願平4-101788
 (32)優先日 平4(1992)3月27日
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003067
 ティーディーケイ株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 (72)発明者 中野 幸恵
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
 (72)発明者 嵐 友宏
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
 (72)発明者 佐藤 陽
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
 (74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミックチップコンデンサ

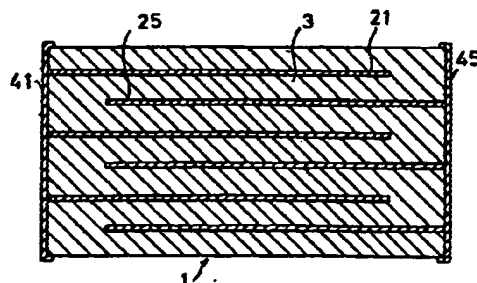
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 寿命が向上し、より一層高信頼性の積層型セラミックチップコンデンサを提供する。

【構成】 下記式で表される組成の誘電体酸化物を含有し、Mnの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.01~0.5重量%と、Yの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.05~0.5重量%と、Vの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.005~0.3重量%と、Wの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.005~0.3重量%とを添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成したことを特徴とする。

式 $[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m (Ti_{1-z}Zr_z)O_2$

ただし $0 \leq x \leq 0.25$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $1.000 \leq m \leq 1.020$



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-45182

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8			
C 0 4 B 35/46		D		
H 0 1 B 3/12	3 0 9	9059-5G		
// H 0 1 G 4/30	3 0 1	F 8019-5E		
		E 8019-5E		

審査請求 未請求 請求項の数9(全11頁)

(21)出願番号 特願平5-86679

(22)出願日 平成5年(1993)3月22日

(31)優先権主張番号 特願平4-101788

(32)優先日 平4(1992)3月27日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 中野 幸恵

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 嵐 友宏

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミックチップコンデンサ

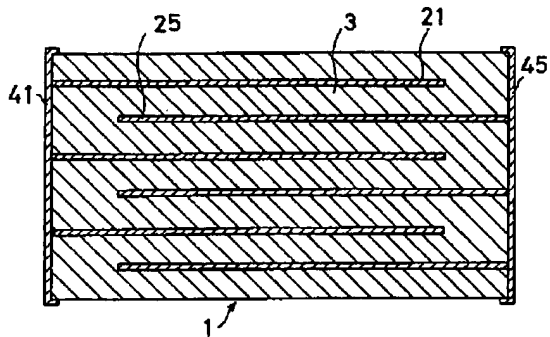
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 寿命が向上し、より一層高信頼性の積層型セラミックチップコンデンサを提供する。

【構成】 下記式で表される組成の誘電体酸化物を含有し、Mnの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.01~0.5重量%と、Yの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.05~0.5重量%と、Vの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.005~0.3重量%と、Wの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物換算で0.005~0.3重量%とを添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成したことを特徴とする。

$$\text{式 } [(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m (Ti_{1-z}Zr_z)O_2$$

ただし $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部電極と誘電体層とを有する積層型セラミックチップコンデンサであって、
下記式で表される組成の誘電体酸化物を含有し、Mnの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(MnO)換算で0.01～0.5重量%と、Yの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(Y₂O₃)換算で0.05～0.5重量%*

$$\text{式 } [(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$$

(上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$ である。

【請求項2】 誘電体材料に、更に、SiO₂を0.25重量%以下添加した請求項1の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項3】 誘電体材料に、更にEuおよびMoの少なくとも1種の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物換算で、0.3重量%以下添加した請求項1または2の積層型セラミックチップコンデ※

$$[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$$

(上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$)と、MnCO₃、Y₂O₃、V₂O₃、WO₃、SiO₂、MoO₃、およびEu₂O₃から選ばれた添加物とを混合し、焼成して形成された誘電体層を備える請求項1ないし5のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサにおいて、前記添加物粉末の平均粒径が3μm以下に設定されたことを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項7】 前記添加物粉末の最大粒径が、5μm以下である請求項6の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項8】 前記添加物粉末の平均粒径が、母材粉末の平均粒径の5倍以内である請求項6または7の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項9】 前記添加物粉末の最大粒径が、母材粉末の最大粒径の3倍以内である請求項6ないし8のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層型セラミックチップコンデンサの特に誘電体層の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】積層型セラミックチップコンデンサは通常、内部電極用のペーストと、誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して製造される。

【0003】内部電極には一般に、PdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価な★50

2

*と、Vの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(V₂O₃)換算で0.005～0.3重量%と、Wの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物(WO₃)換算で0.005～0.3重量%とを添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して同時焼成したものであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項4】 前記誘電体層はグレインと粒界相で構成され、前記誘電体層の断面での粒界相の面積比が2%以下である請求項1ないし3のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項5】 前記粒界相が、Mn、Y、VおよびWの酸化物を含有する酸化物相である請求項4の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項6】 母材である

★NiやNi合金が使用されつつある。

【0004】ところで、内部電極をNiやNi合金で形成する場合は、大気中で焼成を行うと電極が酸化してしまふ。

【0005】このため、一般に、脱バインダ後は、NiとNiOの平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧で焼成を行っている。

【0006】この場合、誘電体材料の緻密化を図るため、通常焼成剤としてSiO₂が加えられる。

【0007】また、誘電体層の還元による絶縁抵抗の低下等を防止するため、Mnの添加や、Ca置換等も行われている。

【0008】しかし、NiやNi合金製の内部電極を有する積層型チップコンデンサは、大気中で焼成して製造されるPd製の内部電極を有する積層型チップコンデンサにくらべ、絶縁抵抗の寿命が圧倒的に短く、信頼性が低いという問題があった。

【0009】ところがこの問題は、本発明者により提案されたある特定の組成を有する誘電体酸化物を含有し、Y、Gd、Tb、Dy、Zr、V、Mo、Zn、Cd、Ti、SnおよびPの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる1種以上を、特定量添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成した積層型セラミックチップコンデンサにより、ほぼ解決することができた(特開平3-133116号公報)。

【0010】すなわち、このようにY等を添加すれば、従来の無添加のチップコンデンサにくらべ寿命が約2～10倍に増大し、ある程度優れた信頼性が得られることが分かった。

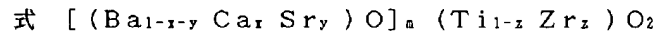
【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、積層型セラミックチップコンデンサにおいて、上記Y等を添加したものより更に寿命を向上させ、また初期絶縁抵抗不良を低減することにある。これにより、誘電体層厚みを10 μ m以下にしても十分な信頼性を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明(1)～(9)によって達成される。

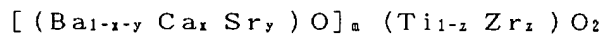
(1) 内部電極と誘電体層とを有する積層型セラミックチップコンデンサであって、下記式で表される組成の誘電



(上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$ である。

(2) 誘電体材料に、更に、SiO₂を0.25重量%以下添加した上記(1)の積層型セラミックチップコンデンサ。

(3) 誘電体材料に、更にEuおよびMoの少なくとも1種の酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物換算で、0.3重量%以下添加した上記(1)または(2)の積層型セラミックチップコンデ※



(上記式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.020$)

と、MnCO₃、Y₂O₃、V₂O₃、WO₃、SiO₂、MoO₃、およびEu₂O₃から選ばれた添加物とを混合し、焼成して形成された誘電体層を備える上記

(1)ないし(5)のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサにおいて、前記添加物粉末の平均粒径が3 μ m以下に設定されたことを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

(7) 前記添加物粉末の最大粒径が、5 μ m以下である上記(6)の積層型セラミックチップコンデンサ。

(8) 前記添加物粉末の平均粒径が、母材粉末の平均粒径の5倍以内である上記(6)または(7)の積層型セラミックチップコンデンサ。

(9) 前記添加物粉末の最大粒径が、母材粉末の最大粒径の3倍以内である上記(6)ないし(8)のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

【0013】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。図1は、本発明の積層型セラミックチップコンデンサの一例を示す。積層型チップコンデンサ1は、内部電極21、25と、誘電体層3とが交互に積層され、各内部電極21、25に接続している1対の外部電極41、45を有するものである。

【0014】本発明では、内部電極21、25は、NiまたはNi合金から形成され、この場合、Ni合金とし★50

*電体酸化物を含有し、Mnの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物(MnO)換算で0.01～0.5重量%と、Yの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物(Y₂O₃)換算で0.05～0.5重量%と、Vの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物(V₂O₅)換算で0.005～0.3重量%と、Wの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物(WO₃)換算で0.005～0.3重量%とを添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して同時焼成したものであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

※ンサ。

(4) 前記誘電体層はグレインと粒界相で構成され、前記誘電体層の断面での粒界相の面積比が2%以下である上記(1)ないし(3)のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

(5) 前記粒界相が、Mn、Y、VおよびWの酸化物を含有する酸化物相である上記(4)の積層型セラミックチップコンデンサ。

(6) 母材である

★では、Niを95重量%以上含有するNiと、Mn、Cr、Co、Al等の1種以上との合金であることが好ましい。

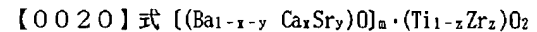
【0015】これらは、本発明に従い、十分な寿命や信頼性を得ることができる。

【0016】なお、NiまたはNi合金中には、微量成分として、0.1重量%以下のP等が含有されていてもよい。

【0017】内部電極21、25の厚み等の諸条件は目的や用途に応じ適宜決定をすればよいが、通常厚みは、1～5 μ m、特に2～3 μ m程度である。

【0018】誘電体層3は、グレインと粒界相で構成されている。

【0019】誘電体層3の材質は、下記式で表わされる組成の誘電体酸化物を含有するものである。この際、O量は、下記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。



【0021】この場合、xは0～0.25、好ましくは0.05～0.10、yは0～0.05、好ましくは0～0.01、zは0.1～0.3、好ましくは0.15～0.20、mは1.000～1.020、好ましくは1.002～1.015である。

【0022】本発明ではさらに、マンガンの酸化物および/またはは焼成により酸化物になる化合物を酸化物MnO換算で0.01～0.5重量%、好ましくは0.1～0.4重量%、より好ましくは0.2～0.4重量%、

イットリウム酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 Y_2O_3 換算で0.05～0.5重量%、好ましくは0.08～0.45重量%、より好ましくは0.2～0.4重量%、バナジウム酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 V_2O_5 換算で0.005～0.5重量%、好ましくは0.01～0.2重量%、より好ましくは0.01～0.1重量%、タングステンの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 WO_3 換算で0.005～0.3重量%、好ましくは0.01～0.2、より好ましくは0.01～0.1重量%含有する。

【0023】さらに焼結助剤として、 SiO_2 を含有してもよい。

【0024】この場合、 SiO_2 の含有量は0.25重量%以下であることが好ましい。

【0025】また、Eu酸化物、Mo酸化物の少なくとも1種が0.3重量%程度以下含有されてもよい。更にまた、Ni酸化物、Mg酸化物、Co酸化物、Hf酸化物等が0.5重量%程度以下含有されてもよい。

【0026】なお、上記以外の元素の酸化物および上記範囲外の添加量では本発明の効果は実現しない。

【0027】この場合、添加物粉末全体の平均粒径を $3.0\mu m$ 以下、しかも、添加物粉末の最大粒径を $5\mu m$ 以下に設定することが望ましい。さらに、上記添加物粉末全体の平均粒径を、母材粉末の平均粒径の5倍以下に設定することが望ましい。また、添加物粉末全体の最大粒径を、母材粉末の最大粒径の3倍以下に設定することが望ましい。上記添加物粉末の平均粒径は特に $1.5\mu m$ 以下、上記最大粒径は特に $3.5\mu m$ 以下であることが望ましい。添加物粉末は、以上の条件を満たすように予め粉碎処理することが望ましい。上記設定粒径以上の添加物粉末を用いる場合、誘電体層厚みの薄いチップコンデンサにおいては、誘電体層の一部に添加物の偏析がみられ、これにより初期絶縁抵抗不良が発生するという問題があった。しかし、添加物粉末を粉碎処理し、特に最大粒径を上記のように設定することにより、得られたチップコンデンサにおいて、初期絶縁抵抗不良率が激減した。なお、母材の平均粒径は、 $1.5\mu m$ 以下、最大粒径は $3.0\mu m$ 以下であることが望ましい。

【0028】誘電体層3の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。

【0029】また、誘電体層3のグレインの平均粒子径は、 $1\sim 5\mu m$ 程度であることが好ましい。

【0030】そして、本発明では、誘電体層3を構成するグレイン以外の部分である粒界相の面積比が、誘電体層3の任意の断面にて、2%以下、好ましくは0.5～1.0%程度であることが好ましい。

【0031】前記範囲をこえると寿命が短くなり、信頼性が低下する傾向にある。

【0032】また、あまり小さいものは誘電体層3の形

成が困難であり、誘電体の緻密化が不十分となる傾向にある。

【0033】なお、粒界相の面積比の測定には、走査型電子顕微鏡を用いて写真を撮り、これから求めればよい。

【0034】この粒界相は、Mn、Y、VおよびWとして混入する材質の酸化物を成分としている。

【0035】外部電極41、45には、通常CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。

【0036】なお、AgやAg-Pd合金等もちろん使用可能である。

【0037】外部電極41、45の厚みは任意であり、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、通常 $10\sim 50\mu m$ 程度である。

【0038】そして、このような積層型チップコンデンサ1の形状やサイズは、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。例えば直方体状の場合は、通常 $1.6\sim 3.2mm\times 0.8\sim 1.6mm\times 0.6\sim 1.2mm$ 程度である。

【0039】本発明の積層型セラミックチップコンデンサは好ましくは下記のとおり製造される。

【0040】まず、誘電体層3用ペースト、次に内部電極21、25用ペーストおよび外部電極41、45用ペーストをそれぞれ製造する。

【0041】誘電体層3用のペーストは、前述した誘電体酸化物の組成に応じ、予め粉碎した添加物であるMn、Y、V、W、Mo、Eu、Si等の単一ないし複合酸化物と、母材組成を形成する $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ とを混合、乾燥し、これに結合剤、可塑剤、分散剤、溶剤等の添加剤を添加して得る。

【0042】また、上記添加物は、焼成により酸化物になる化合物、例えば炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等を用いてもよい。

【0043】さらには、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。

【0044】母材となる出発原料としては、上記 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ の形を取ることなく、誘電体酸化物の組成により、Ti、Ba、Zr、Sr、Ca等の酸化物、あるいは焼成により酸化物となる化合物を用いてもよい。

【0045】このような原料粉末から誘電体材料を得るには例えば下記のようにすればよい。

【0046】まず出発原料を所定の量比に配合し、例えば、ボールミル等により湿式混合する。

【0047】次いで、スプレードライヤー等により乾燥させ、その後仮焼し、上記式の誘電体酸化物を得る。なお、仮焼は、通常 $800\sim 1300^\circ C$ にて、 $2\sim 10$ 時間程度、空気中に行う。

【0048】次いで、ジェットミルあるいはボールミル等にて所定粒径となるまで粉碎し、誘電体材料を得る。

【0049】誘電体層3用のペーストを調整する際に用いられる結合剤、可塑剤、分散剤、溶剤等の添加剤は種々のものであってよい。また、ガラスフリットを添加してもよい。

【0050】結合剤としては、例えばエチルセルロース、アビエチン酸レジン、ポリビニール・ブチラールなど、可塑剤としては、例えばアビエチン酸誘導体、ジエチル蓚酸、ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、フタル酸エステル、フタル酸ジブチルなど、分散剤としては、例えばグリセリン、オクタデシルアミン、トリクロロ酢酸、オレイン酸、オクタジェン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリン、トリオレイン酸グリセリン、トリスチアリン酸グリセリン、メンセーデン油など、溶剤としては、例えばトルエン、テルピネオール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

【0051】このペーストを調整する際の誘電体材料の全体に対する割合は50～80重量%程度とし、その他、結合剤は2～5重量%、可塑剤は0.01～5重量%、分散剤は0.01～5重量%、溶剤は20～50重量%程度とする。

【0052】そして、前記誘電体材料とこれらを混合し、例えば3本ロール等で混練してペースト（スラリー）とする。

【0053】内部電極21、25用のペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。

【0054】このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、またこれらの形状のものが混合したものであってもよい。

【0055】また、平均粒子径は0.1～10 μ m、さらには0.1～1 μ m程度のもを用いればよい。

【0056】有機質ビヒクルは、バインダーおよび溶剤を含有するものである。

【0057】バインダーとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂等公知のものはいずれも使用可能である。

【0058】バインダー含有量は1～5重量%程度とする。

【0059】溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。

【0060】溶剤含有量は20～55重量%程度とする。

【0061】この他、総計10重量%程度以下の範囲で、必要に応じ、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の分散剤や、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルフタリルグリコール酸ブチル等の可塑剤や、デラミ防止、焼結抑制等の目的で、誘電体、絶縁体等の各種セラミック粉体等を添加す

ることもできる。

【0062】また、有機金属レジネートを添加することもある。

【0063】外部電極41、45用のペーストは、上記の導体材料粉末を含有する通常のペーストを用いればよい。

【0064】このようにして得られた内部電極21、25用ペーストと、誘電体3用ペーストを用いて、印刷法、転写法、グリーンシート法等により積層する。

【0065】次に、所定のサイズに切断し、グリーンチップを得る。このグリーンチップを脱バインダ処理および焼成する。そして、誘電体層3を再酸化させるため、熱処理を行う。

【0066】脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0067】

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間

保持温度：200～400℃、特に250～350℃

保持時間：0.5～5時間、特に1～3時間

雰囲気：AIR

【0068】焼成は、酸素分圧10⁻⁷atm以下、特に10⁻⁷～10⁻¹³atmにて行うことが好ましい。

【0069】前記範囲を超えると、内部電極21、25が酸化する傾向にあり、またあまり小さすぎると、電極材料が異常焼結を起こし、とぎれてしまう傾向にある。

【0070】そして、そのほかの焼成条件は、下記の条件が好ましい。

【0071】

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間

保持温度：1200～1400℃、特に1250～1350℃

保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間

冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間

【0072】雰囲気用ガスには、加湿したN₂とH₂の混合ガス等を用いることが好適である。

【0073】熱処理は、保持温度ないし最高温度を800～1200℃、より好ましくは、900～1100℃として行うことが好ましい。

【0074】前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。

【0075】熱処理の際の酸素分圧は、10⁻⁸atm以上、より好ましくは10⁻⁴～10⁻⁷atmが好ましい。

【0076】前記範囲未満では、誘電体層3や酸化物層4の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極

21、25が酸化する傾向にある。

【0077】そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0078】

保持時間：0～6時間、特に2～5時間

冷却速度：50～500℃/時間

特に100～300℃/時間

【0079】雰囲気用ガスには、加湿したN₂ ガス等を用いることが好適である。

【0080】なお、N₂ ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0～75℃程度が好ましい。

【0081】また、脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。

【0082】このようにして得られた焼結体には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極41、45を形成する。

【0083】そして、必要に応じ、外部電極41、45 20上のめっき等によりパッド層を形成する。

【0084】

【作用】本発明の積層型セラミックチップコンデンサには、所定の化合物を添加したチタン酸バリウム系の誘電体材料を用いる。

【0085】そして、脱バインダ処理後、所定の条件で焼成および熱処理を行って製造される。

【0086】このような本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、従来のY等添加チップコンデンサにくらべ寿命が約1.5倍以上に増大する。従って、誘電体層の厚さを、従来の10～15μm から6μm 以下にしても十分な寿命が得られる。また、添加物を粉碎により最大粒径5μm 以下にすることにより、初期絶縁抵抗不良を防止することができ、積層型セラミックチップコンデンサの小型大容量化に非常に有効である。

【0087】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0088】（実施例1）母材となる出発原料としては、液相合成によるBaTiO₃、BaZrO₃、CaTiO₃を用いた。

【0089】添加物としては、MnCO₃、Y₂O₃、V₂O₅、WO₃、SiO₂、MoO₃、Eu₂O₃等を使用し、MnCO₃、Y₂O₃、V₂O₅、WO₃、MoO₃、Eu₂O₃を表1に示す変量とし、ボールミルで24時間粉碎し、上記添加物の平均粒径を3μm 以下、最大粒径を5μm 以下としたスラリーを得た。この添加物スラリーに、上記BaTiO₃、BaZrO₃、CaTiO₃を加え、ボールミルで16時間湿式混合した後、乾燥し、21種類の誘電体材料の試料を得た。なお、試料1ないし13が本発明の実施例であり、試料14ないし21が比較例である。

【0090】

【表1】

	1 1					1 2			
	MnO (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	WO ₃ (wt%)	その他 (wt%)	IR寿命 (h)	初期特性 (20℃)		
							C(nF)	tan δ (%)	IR(Ω)
試料 1	0.2	0.1	0.05	0.05		8.7	205	4.8	5×10 ¹⁰
試料 2	0.2	0.2	0.05	0.05		12.4	193	4.1	7×10 ¹⁰
試料 3	0.2	0.3	0.05	0.05		14.6	170	3.7	7×10 ¹⁰
試料 4	0.2	0.4	0.05	0.05		13.3	136	2.9	3×10 ¹⁰
試料 5	0.1	0.3	0.05	0.05		9.3	218	5.8	1×10 ¹⁰
試料 6	0.3	0.3	0.05	0.05		15.3	140	2.8	8×10 ¹⁰
試料 7	0.2	0.3	0.01	0.05		12.7	173	4.3	9×10 ¹⁰
試料 8	0.2	0.3	0.1	0.05		15.0	154	3.9	7×10 ¹⁰
試料 9	0.2	0.3	0.2	0.05		10.1	125	3.5	8×10 ¹⁰
試料 10	0.2	0.3	0.005	0.01		12.9	170	3.7	8×10 ¹⁰
試料 11	0.2	0.3	0.05	0.1		13.7	162	3.1	7×10 ¹⁰
試料 12	0.2	0.3	0.05	0.05	MoO ₃ 0.05	13.8	220	5.1	9×10 ¹⁰
試料 13	0.2	0.3	0.05	0.05	Eu ₂ O ₃ 0.05	18.2	158	5.4	4×10 ¹⁰
試料 14	0.2	0	0	0		0.01	251	5.7	8×10 ⁹
試料 15	0.2	0.3	0	0		4.1	206	4.4	5×10 ¹⁰
試料 16	0.2	0	0.04	0.05		0.18	232	5.1	2×10 ¹⁰
試料 17	0	0.3	0.04	0.05		0.37	87	2.6	1×10 ⁸
試料 18	1.0	0.3	0.04	0.05		3.8	113	5.8	2×10 ⁹
試料 19	0.2	0.3	0.75	0.05		2.7	115	3.4	7×10 ¹⁰
試料 20	0.2	0.8	0.04	0.05		4.9	88	8.6	4×10 ⁸
試料 21	0.2	1.0	1.0	1.0		1.1	59	15.1	7×10 ⁷

母材組成: [(Ba_{0.999}Ca_{0.001}Sr_{0.001})O]_{1.004}(Ti_{0.92}Zr_{0.08})O₂

【0091】これらの誘電体材料の各々を用いて、下記に示される配合比にて、アルミナ製ボールを用いてボールミル混合し、スラリー化して誘電体層用ペーストとした。

【0092】

誘電体材料 : 100重量部
 アクリル系樹脂 : 5.0重量部
 フタル酸ベンジルブチル : 2.5重量部
 ミネラルスピリット : 6.5重量部
 アセトン : 4.0重量部
 トリクロロエタン : 20.5重量部
 塩化メチレン : 41.5重量部

【0093】次に下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。

*【0094】

Ni : 44.6重量%
 テルビネオール : 52重量%
 エチルセルロース : 3重量%
 40 ベンゾトリアゾール : 0.4重量%

【0095】これらのペーストを用い、以下のようにして図1に示される積層型セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0096】まず、誘電体層用ペーストを用いて10μm厚のシートをキャリヤフィルム上に形成し、この上に内部電極用ペーストを用いて、内部電極を印刷した。このように形成されたシートを剥離し、複数枚積層し、加圧接着した。

【0097】なお誘電体層3の積層数は4層である。

*50 【0098】次いで所定サイズに切断した後、脱バイン

ダ処理、焼成および熱処理を連続して下記の条件にて行った。

【0099】脱バインダ処理

昇温速度：20℃/時間

保持温度：300℃

保持時間：2時間

雰囲気用ガス：air

【0100】焼成

昇温速度：200℃/時間

保持温度：1340℃

保持時間：2時間

冷却速度：300℃/時間

雰囲気用ガス：加湿したN₂とH₂の混合ガス

酸素分圧：10⁻⁸atm

【0101】熱処理



で表される組成の誘電体酸化物を主成分として含有している。なお、組成中のSrは、不純物として出発原料例えばBaCO₃、BaTiO₃、BaZrO₃等に混入するものである。

【0105】上記積層型セラミックチップコンデンサ1の焼結体の誘電体層3の研磨面の微細構造の例を図2の写真に示した。焼結体の粒径は1~3μm、粒界の厚みは5nm以下であった。透過型走査型電子顕微鏡で分析し※

* 保持温度：1000℃

保持時間：2時間

冷却速度：300℃/時間

雰囲気用ガス：加湿したN₂ガス

酸素分圧：10⁻⁷atm

【0102】なお、それぞれの雰囲気用ガスの加湿には、ウェッターを用い、水温5~75℃にて行った。

【0103】得られた焼結体の端面をサンドブラストにて研磨した後、In-Ga合金を塗布して、試験用電極を形成した。

【0104】このようにして製造した積層型セラミックチップコンデンサ1のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、誘電体層3の厚みは6μm、内部電極21、25の厚みは2.5μmである。そして、上記誘電体層3は、下記式

※た粒内、粒界、三重点の元素分布を表2に示した。なお、表2中A/Bは、上記式における成分のAサイトとBサイトの比を示すものである。また、いずれの実施例のサンプルにおいても、誘電体層の断面での粒界相の面積比が2%以下であり、Mn、Y、V、Wの酸化物を含有していた。

【0106】

【表2】

	Ti	Ba	Zr	Al	Si	Ca	Mn	Y	Ni	W	V	O	A/B at%
粒内	14.5	19.7	3.47	0.65	0.54	0.14	0.21	0.13	0.44	0.17	0.77	59.3	1.104
粒界	15.8	18.9	3.40	0.31	0.22	0.18	0.27	0.15	0.31	0.08	0.56	59.7	0.994
三重点	2.97	14.4	0.43	1.34	12.9	1.04	4.35	2.57	1.78	0.21	0.56	57.2	4.54

【0107】次にこれらのコンデンサに対し、温度200℃、電圧DC60Vにての加速寿命試験、並びにC(nF)、tanδ(%)およびIR(Ω)の初期特性(R、T)を求めたところ、上記の表1に示す結果を得た。

【0108】(実施例2)まず、母材の出発原料としては平均粒径0.5μm、最大粒径1.5μmの液相合成のBaTiO₃、BaZrO₃を用いた。

【0109】添加物として、MnCO₃を0.20重量%(全体に対する値、以下同様)、Y₂O₃を0.30重量%、V₂O₅を0.04重量%、WO₃を0.05重量%秤量し、これら全てを湿式ボールミルにより混合粉砕し、表3に示すような平均粒径および最大粒径となるように調整した。

★

★【0110】この後、以上のようにして得られた、母材粉末と添加物粉末とを用い、実施例1と同様にして7種類の積層型セラミックチップコンデンサを作成した。このようにして製造した積層型セラミックチップコンデンサ1のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、誘電体層3の厚みは6μmであった。

【0111】これらの試料を用いて、ハイレジスタンスメータ(HP-4329A)を用いて初期絶縁抵抗を測定し、不良率を算出した結果を表3に示す。なお、試料1ないし5が本発明の実施例であり、試料6および7が比較例である。

【0112】

【表3】

	添加物の 平均粒径 (μm)	添加物の 最大粒径 (μm)	初期絶縁抵抗 不良率 (%)
試料1	0.2	1.9	0
試料2	0.4	2.5	0
試料3	1.0	3.3	0.5
試料4	2.2	3.8	9.4
試料5	2.5	4.1	12
試料6	3.2	5.8	72
試料7	3.6	7.2	100

【0113】この表3から分かるように、母材粉末と添加物粉末の平均粒径および最大粒径が本発明の範囲内の場合には、不良率が最大でも12%であったが、本発明の範囲外の添加物の平均粒径が3.6 μm 、最大粒径が7.2 μm のものにあつては、100%の不良率であつた。一方、以上の結果を添加物と母材の粒径の比でみると、添加物の平均粒径が母材粉末の平均粒径の5倍以下、添加物の最大粒径が母材粉末の最大粒径の3倍以下であるとき、本発明としての効果を発揮することが分かる。特に、添加物の平均粒径が母材の平均粒径の2倍以下の実施例1ないし3においては、初期絶縁不良率が最大でも0.5%と効果が極めて顕著であつた。

【0114】なお、添加物粉末の平均粒径、最大粒径を本発明の範囲内の値に設定し、添加物粉末の平均粒径が母材粉末の平均粒径の5倍以内の範囲内となるように母材粉末の粒径を変化させて同様に積層型セラミックチップコンデンサを作成し、同様の試験を行なったところ、上記と同様の傾向が得られた。

【0115】

*【発明の効果】表1から明らかなように、本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、優れた初期特性が得られる一方、従来のY等添加チップコンデンサに比し更に、長い寿命が得られる。このため、優れた信頼性を得ることができる。

【0116】また、表3から明らかなように、母材粉末および添加材粉末の平均粒径および最大粒径を本発明に従つて設定すれば、初期絶縁抵抗不良率が極めて少なくなり、歩留りが大幅に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型セラミックチップコンデンサの1例が示される断面図である。

【図2】粒子構造を表わす図面代用写真であつて、積層型セラミックチップコンデンサの焼結体の誘電体層の研磨断面の顕微鏡写真である。

【符号の説明】

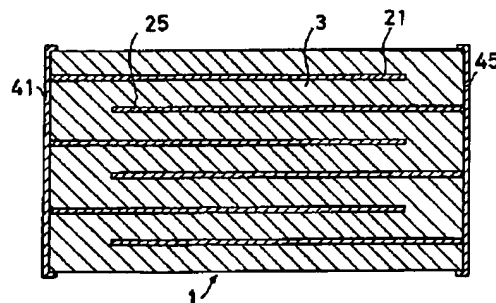
1 積層型セラミックチップコンデンサ

21、25 内部電極

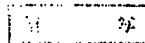
3 誘電体層

* 41、45 外部電極

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月7日

【手続補正1】

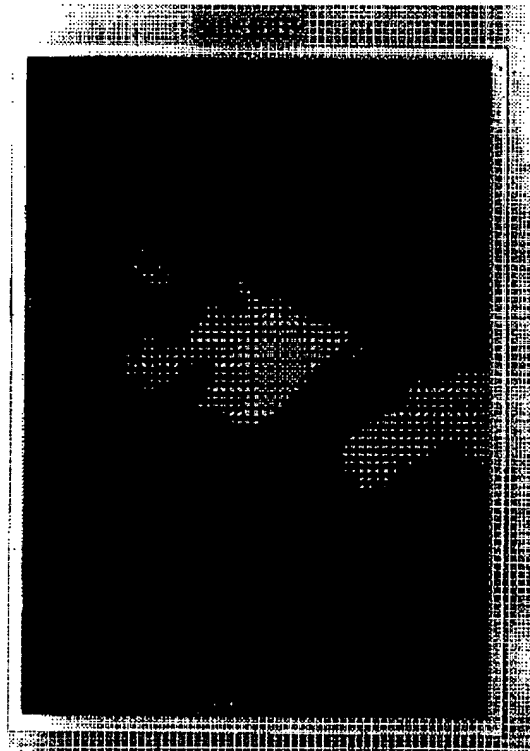
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 人見 篤志
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 野村 武史
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内